

明 細 書

インクジェット記録用水性顔料分散液の製造方法

5 技術分野

本発明は、インクジェット記録用水性顔料分散液の製造方法、及び該製造方法によって作製されたインクジェット記録用水性顔料分散液に関する。

背景技術

10 環境保全、作業の安全性、安定性の向上などを目的に、昨今になって特に油性インク、油性塗料の水性化への要請が高まっている。一方、印刷画像の耐水性、耐光性向上を目的として、従来の水性インクの着色剤である染料を顔料に転換する要請も高く、各種の画像形成用途のインクを製造するための中間材料として、水性顔料分散液の開発、改良が進められている。

15 インクジェット記録用水性インクにおいては、インクジェットから吐出されるとき安定性（吐出安定性）、長期保存安定性などが、他の用途に比較して厳しく要求されている。すなわち、できるだけ粒子径の揃った微細な顔料粒子が、樹脂に被覆された状態で、液媒体中に長期にわたって安定に分散している必要がある。そして、これらの要求を満足するためには、水性顔料分散液の段階で、良好な分散安定性と、長期保存可能な分散安定性を有することが必要とされる。

20 そこで、最近では、水性顔料分散液について、インクジェット記録用に適した組成や顔料の分散方法などについて種々検討が行われはじめている。

出願人は、転相乳化法により着色剤をマイクロカプセル化して着色樹脂粒子を形成するための好ましい樹脂組成として、酸価50～280のスチレンアクリル系樹脂を提示し（例えば特開平8-183920号公報（特許請求の範囲）参
25 照）、スチレンモノマー60～90モル、アクリル酸モノマー5～15モル、メタクリル酸モノマー5～25モルのモノマー構成を有する樹脂の分散安定性、吐出性が優れていることを示した。しかしこのような樹脂を用いた転相乳化法による製造方法は、樹脂の溶解に用いた溶剤を留去する工程が必須のため製造工程が

複雑となり、安定した量産に適していない。また留去しきれなかった溶剤がインクジェット記録用水性インク中に残留した場合は、溶剤臭やインクジェット記録用水性インク中の分散粒子の凝集を引き起こすため、より量産効率に優れた分散安定性の良い水性顔料分散液の製造方法が求められていた。

- 5 このような製造方法として例えば、水溶性樹脂とアルカリ成分を水に溶解した水溶液を作成し、これに顔料を加えて充分攪拌した後、さらに分散効率の高い高速のサンドミルなどを用いて分散させて水性顔料分散液を得る方法が提案されている（例えば特開 2001-262038 号公報（第 234 頁）参照）。

- 10 しかし、サンドミルを用いて水性顔料分散液を製造する工程は、通常顔料等の固形分比率の小さい低粘度の被分散液を用いて行われる。そのため、顔料に強力なシアがかかりにくく、顔料の粗大粒子を粉碎するのに多くの時間がかかる。

- 15 また、この様にして得られた水性顔料分散液には、分散後にも相当量の粒径 1 μm 以上の粗大粒子が含まれている。そして、このままではインクジェットの吐出安定性が確保できないので、さらに遠心分離、濾過などによってこの粗大粒子を除去する工程が必要であり、さらなる製造効率の低下と収率の低下という問題があった。

- 20 またサンドミルと同様ビーズを用いるペイントシェーカーを使用した製造方法により、出願人は前記特許公報 1 に記載されている樹脂組成で重量平均分子量 7200 の樹脂を用いて、カーボンブラックを分散させた水性顔料分散液を製造した（例えば特開平 10-88042 号公報（特許請求の範囲、実施例）参照）。この水性顔料分散液の製造方法によると、微細な分散粒径を有する、分散安定性に優れたインクジェット記録用水性インクを製造でき、インク吐出性も良好であった。しかし、この本製造方法は、一般的に分散の困難なアゾ顔料やキナクリドン顔料に対して適用すると、カーボンブラックほどは良好な分散性が得られない。
- 25 また、小規模生産のための方法であるため水性顔料分散液の量産を効率的に行うことができなかった。

これに対して、分散工程に先立ち、樹脂と顔料との混合物、又は、樹脂、水、水溶性有機溶剤からなる水性樹脂溶液と顔料との混合物を、予めロールで練肉することも行われている。二本ロールにおいては、上記混合物を混練して顔料を含

む固形チップを製造し、該固形チップに主に水と水溶性有機溶剤を添加してハイ
スピードミキサー、ホモジナイザー等で分散させて水性顔料分散液を得る方法が
行われている（例えば特開平6-157954号公報（第2、3、5、6頁）、
特開2000-80299号公報（第2、3頁）参照）。

5 また樹脂溶液の製造を容易にするために有機アミンを添加することも行われて
いる（例えば特開2001-81390号公報（第5頁）参照。）。

例えば特開平8-183920号公報に記載の樹脂組成を有する重量平均分子
量50000のスチレンアクリル系樹脂を用いて、二本ロールによる混練を経て
水性顔料分散液が製造されている（例えば特開2002-256201号公報
10 （実施例）参照）。このような方法を用いると、確かに顔料はロール間でシェア
を受けて細かく粉砕されるものの、練肉はあくまで開放系で行われるため、練肉
中に水、水溶性有機溶剤が蒸発して最終的には固形分比率の高い固形のチップ状
となる。そのため、これに続く分散工程で、さらに水、水溶性有機溶剤を添加し
て固形チップの粉砕、溶解と顔料の分散を行わなければならない。

15 したがって、ロールで練肉する操作に続く、分散工程に負担がかかり、分散時
間が長時間化したり、また、たとえ長時間の分散を行ったとしても、粗大粒子が
残存する可能性があった。また、ロールで練肉した後の固形チップは顔料の表面
が樹脂被覆されていても、このように該固形チップを粉砕、溶解する分散工程を
経るため、水性顔料分散液製造後の顔料表面の樹脂被覆が必ずしも十分でないこ
20 どがあった。

さらに、二本ロールを用いた練肉においては、練肉中に練肉物がロール間でシ
ート状になり、かつロールから脱離しないことが必要とされる。このため顔料、
樹脂、水、水溶性有機溶媒等の配合比率や、使用樹脂の熱特性によっては着色混
練物がうまくまとまらないなどの問題が生じ、使用原料とその配合に制約が課せ
25 られる可能性があった。

発明の開示

本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、本発明の目的は、微小粒径顔料が
安定に分散し、それが長期保存においても維持されるインクジェット記録用水性

顔料分散液の製造方法を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、分散時間などの製造に要する時間が短く、製造効率が低いインクジェット記録用水性顔料分散液の製造方法を提供することにある。

- 5 本発明者らは下記の特定制造を有する固形樹脂、顔料、湿潤剤、及び塩基性化合物の4成分を大きなせん断力で混練して固形の着色混練物を製造し、その後、該着色混練物を水性媒体中に分散させることにより、上記本発明の目的を達成し得ることを見出した。本発明はこの新しい技術的知見に基づいて完成された。

- すなわち本発明は(1) 50～90質量%のスチレン系モノマー単位と、アクリル酸モノマー単位及びメタクリル酸モノマー単位から選ばれる少なくとも1種の単位と、50～300の酸価を有するスチレンアクリル系樹脂、(2) 顔料、(3) 湿潤剤、及び(4) 塩基性化合物を混練して固形の着色混練物を製造する第1工程と、前記固形の着色混練物を水または水と湿潤剤からなる水性媒体中に分散させる第2工程とを有することを特徴とするインクジェット記録用水性顔料分散液の製造方法を提供する。
- 10 さらにも本発明は前記製造方法を用いて製造されたインクジェット記録用水性インクのための水性顔料分散液を更に水性媒体で希釈し、必要に応じて各種添加剤を添加することにより得られるインクジェット記録用水性インクを提供する。
- 15 本発明の製造方法によれば、第1工程においてスチレンアクリル系樹脂、顔料、湿潤剤及び塩基性化合物の4成分を大きなせん断力で混練を行うため、顔料が微粉へと解砕され、同時に塩基性化合物の存在で水分散性を付与されたスチレンアクリル系樹脂が微細化された顔料表面に効率的に吸着され、顔料表面が被覆される。特に本発明において使用するスチレンアクリル系樹脂は、50～90質量%もの高濃度のスチレン系モノマー単位を含むため、疎水性の顔料表面に対する吸着が良好であり、該樹脂による顔料のカプセル化が進行しやすい。この結果、第2工程においてカプセル化された顔料粒子が水性媒体中へ速やかに分散する。このようにして製造された水性顔料分散液を更に水性媒体で希釈し、必要に応じて各種添加剤を添加することにより、顔料粒子の粒径が非常に小さく分散安
- 20 25

定性の優れたインクジェット記録用水性インクを効率よく製造することができる。

図面の簡単な説明

- 5 図1は、プラネタリーミキサーの構成の一例を示した斜視図である。
図2は、プラネタリーミキサーの一部拡大図である。
図3は、プラネタリーミキサーにおける攪拌羽根の軌跡を示した説明図である。

10 発明を実施するための最良の形態

以下本発明の水性顔料分散液の製造方法における各製造工程を、順を追って詳細に説明するとともに、各製造工程において使用される原料についても詳細に説明を行う。

(A) 混練工程

- 15 本発明は、その第1工程において、(1) 50～90質量%のスチレン系モノマー単位と、アクリル酸モノマー単位及びメタクリル酸モノマー単位から選ばれた少なくとも1種の単位と、50～300の酸価を有するスチレンアクリル系樹脂、(2) 顔料、(3) 湿潤剤、及び(4) 塩基性化合物の4成分の混練する。

- この混練工程において、スチレンアクリル系樹脂は、該樹脂中のカルボキシル
20 基が塩基性化合物によって中和されることにより、湿潤剤に溶解又は膨潤した状態となり、この状態の樹脂中に顔料が混練される結果、大きなせん断力を加えながら混練することができる混合物になる。この混合物は常温では固形であるが50～90℃の混練温度では極めて強い粘調性を有するため、混練時に該混合物に大きなせん断力を加えることができる。顔料は、この大きなせん断力によって微
25 粒子に解砕される。

本発明において使用するスチレンアクリル系樹脂は、スチレン系モノマー単位の含有量が多いため疎水性の顔料表面に対して良好な吸着性を有するので、顔料表面をカプセル状に被覆することができる。更に、スチレンアクリル系樹脂は、混練によって該樹脂中のカルボキシル基が塩基性化合物によって中和することに

より、優れた水分散性を獲得する。

混練によって微細化された顔料粒子は、水分散性を獲得したスチレンアクリル系樹脂によってカプセル状に被覆される。その結果、第1工程で得られる固形の着色混練物は、第2工程において水性媒体中に容易に分散させることができるので、水性顔料分散液の製造効率が向上する。更に、上記のようにカプセル化された顔料粒子は水性媒体中で長期間安定した分散状態を維持することができるので、得られる水性顔料分散液は、優れた分散安定性と、長期保存安定性を有する。

以下、混練に使用する各原料につき説明を行う。

10 (1) 樹脂

本発明において使用するスチレンアクリル系樹脂におけるスチレン系モノマー単位の含有量は一般的に50～90質量%であるが、好ましくは70～90質量%である。スチレン系モノマー単位の含有量を50質量%以上とすることにより、スチレンアクリル系樹脂の疎水性が増加し、顔料の樹脂被覆が最も望ましい状態で行われ、その結果、水性媒体中での優れた分散安定性を有し、ノズル目詰まりも発生しにくい顔料分散体を得ることができる。更に、このようなインクジェット記録用水性インクを用いて普通紙上に印字を行うと、印刷画像の良好な耐水性が得られるとともに、高い画像濃度と良好な発色を得ることができる。ただし、スチレン系モノマー単位の総含有量が90質量%をこえると分散に寄与するアニオン性基を有するモノマー単位の含有量が低下し、水性媒体中での顔料粒子の分散安定性及び長期保存安定性が低下するおそれがある。

本発明で用いるスチレンアクリル系樹脂はスチレン系モノマー単位、アクリル酸モノマー単位、及びメタクリル酸モノマー単位の3種のモノマー単位を含むことが好ましい。これら3種のモノマー単位を含むことによって、一層優れた分散安定性及び長期保存安定性を有する水性顔料分散液を得ることができる。

このように前記3種のモノマー単位を含むときは、アクリル酸モノマー単位の含有量は3～15質量%が好ましく、またメタクリル酸モノマー単位の含有量は4～25質量%が好ましい。

更にスチレン系モノマー単位、アクリル酸モノマー単位、およびメタクリル酸モノマー単位の総含有量が、全モノマー単位の総量の95質量%以上であることがより分散安定性に効果があり好ましい。

これらスチレンアクリル系樹脂を構成するスチレン系モノマー単位としては、
5 公知の化合物を用いることができる。例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 α -エチルスチレン、 α -ブチルスチレン、 α -ヘキシルスチレンの如きアルキルスチレン、4-クロロスチレン、3-クロロスチレン、3-ブロモスチレンの如きハロゲン化スチレン、更に3-ニトロスチレン、4-メトキシスチレン、ビニルトルエン等を挙げることができる。
10

本発明使用するスチレンアクリル系樹脂は、前記スチレン系モノマー単位とアクリル酸モノマー単位、及びメタクリル酸モノマー単位に加えて、さらに任意モノマー単位として上記のモノマー単位以外の、従来よりインクジェット記録用水性顔料分散液を製造するときに使用されている公知のモノマー単位を、用いるこ
15 とができる。

そのようなモノマー単位の例としてはメチルアクリレート、メチルメタクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*sec*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、2-エチルブチルアクリレート、1,3-ジメチルブチルアクリレート、ヘキシルア
20 クリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、エチルメタアクリレート、*n*-ブチルメタアクリレート、2-メチルブチルメタアクリレート、ペンチルメタアクリレート、ヘプチルメタアクリレート、ノニルメタアクリレート等のアクリル酸エステル類及びメタアクリル酸エステル類；3-エトキシプロピルアクリレート、3-エトキシブチルアクリレート、ジメチルアミノ
25 エチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、エチル- α -(ヒドロキシメチル)アクリレート、ジメチルアミノエチルメタアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレート、ヒドロキシプロピルメタアクリレートのようなアクリル酸エステル誘導体及びメタクリル酸エステル誘導体；フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェニルエチ

ルアクリレート、フェニルエチルメタアクリレートのようなアクリル酸アリール
エステル類及びアクリル酸アラルキルエステル類；ジエチレングリコール、トリ
エチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ビスフェノールA
のような多価アルコールのモノアクリル酸エステル類あるいはモノメタアクリル
5 酸エステル類；マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチルのようなマレイン酸ジ
アルキルエステル、酢酸ビニル等を挙げることができる。これらのモノマーはそ
の1種又は2種以上をモノマー成分として添加することができる。

本発明において使用するスチレンアクリル系樹脂は、塩基性化合物で中和する
ことにより安定した水分散性を得るため、50～300の酸価を有する。酸価が
10 50より小さいと、親水性が小さくなり、顔料の分散安定性が低下する。一方、
酸価が300より大きいと、顔料の凝集が発生し易くなり、またインク組成物を
用いた印字品の耐水性が低下するおそれがある。酸価の値としては、60～25
0が好ましく、70～200の範囲であることがさらに好ましい。

本発明において使用するスチレンアクリル系樹脂は、好ましくは5000～4
15 0000の重量平均分子量を有する。重量平均分子量が5000を下回ると長期
的な保存安定性が低下する傾向があり、40000を超えると水性顔料分散液の
粘度が高くなる傾向にあるため、インクジェット用記録液、とくにサーマルジェ
ット方式のインクジェット用記録液として用いたときに、吐出安定性が低下する
傾向がある。重量平均分子量は7500～30000がより好ましく、7500
20 ～20000がさらに好ましい。

また、スチレンアクリル系樹脂のガラス転移点は90℃～150℃が好まし
く、100℃～150℃がさらに好ましい。ガラス転移点が90℃以上である
と、インクジェット記録用水性インクの熱安定性が向上する。このため前記水性
顔料分散液から製造されたインクジェット記録用水性インクをサーマルジェット
25 方式のインクジェット記録に用いたときに、繰り返し加熱によって吐出不良を起
こすような特性変化を生じにくく好ましい。

なお本発明で使用するスチレンアクリル系樹脂のガラス転移点は、示差走査熱
量計による測定によって求められる値とする。

本発明の第1の工程において、スチレンアクリル系樹脂は、水溶液または溶剤

溶液として添加して混練を行うことも出来るが、添加される溶媒が混練粘度を低下させる原因となりやすく、また樹脂に対して溶解力の高い溶剤を用いたときには、残留溶剤が混練後に顔料表面を被覆した樹脂被膜を破壊する可能性がある。

このため水溶液または溶剤溶液とせず粉未状または粒状のものをそのまま使用することが好ましい。このようにすることによって、顔料と樹脂が同時に高剪断力を受け、顔料の解砕と、塩基性化合物、湿潤剤によるスチレンアクリル系樹脂の膨潤または溶解が同時に進行し、解砕された顔料が直ちに樹脂によって被覆されるため、混練が効率的にかつ良好に進行する。

(2) 顔料

10 顔料は、公知のものを特に制限なく使用することができる。例えばカーボンブラック、チタンブラック、チタンホワイト、硫化亜鉛、ベンガラなどの無機顔料；モノアゾ系、ジスアゾ系などのアゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、レーキ顔料などの有機顔料；などを用いることができる。顔料は粉未状、顆粒状あるいは塊状等の乾燥顔料でもよくウェットケーキやスラリーでもよいが、粉未状、顆粒状が好ましい。

15 黒色、藍色、赤色、黄色の4色の顔料を用いてインクジェット記録用水性インクの画像形成用の組み合わせを選定する際は、インクの基礎的な物性に加え、インクの発色状況、他のインクとの発色のバランスを考慮して顔料を決定する必要がある。以下に本発明の製造方法で使用するインク組成を用いたときの、各色についての好ましいインクジェット用の顔料を記載する。

20 黒色用顔料としては、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、ランプブラックなどのカーボンブラック系黒色顔料を用いることができる。pHは2～8のものにであれば特に制限なく使用することができる。

25 藍色または青色顔料としては、フタロシアニン系藍色顔料が好適であり、例えばPigment Blue 15:1、Pigment Blue 15:2、Pigment Blue 15:3、Pigment Blue 15:4、Pigment Blue 15:6を用いることができる。

赤色顔料としては、キナクリドン系赤色顔料が好適であり、C.I. ピグメントレッド122等のジメチルキナクリドン系顔料、C.I. ピグメントレッド202、同209等のジクロロキナクリドン顔料、C.I. ピグメントバイオレット19等の無置換キナ

クリドン、及びC. I. ピグメントレッド206、C. I. ピグメントレッド207等のキナクリドン骨格を持つ顔料で少なくとも2種以上の顔料の固溶体、あるいはこれらの顔料の少なくとも2種以上の混合物をあげることができる。これらキナクリドン系顔料の中では色相の点からC. I. ピグメントレッド122が好ましい。

- 5 黄色顔料としてはアゾ系黄色顔料を好適に用いることができ、C. I. ピグメントイエロー74、C. I. ピグメントイエロー120、C. I. ピグメントイエロー128、C. I. ピグメントイエロー155、C. I. ピグメントイエロー180などを用いることができる。

また上記顔料に加え、分散助剤として各顔料の誘導体を併用しても良い。

- 10 前記顔料は、混合物中に好ましくは35質量%以上、さらに好ましくは40質量%以上配合される。一般に水性顔料分散液を希釈して、一定顔料濃度のインクジェット記録用水性インクを得るために、水性顔料分散液中の濃度を最大限上げて生産することは、より多くのインク組成物を製造できることから生産効率上重要である。しかし、顔料濃度を上げることは、水性顔料分散液の保存安定性が悪
- 15 化させるため、実際は60質量%以下、好ましくは50質量%以下に制限されている。

- 顔料 (Pigment) と樹脂 (Resin) の質量比率に関しては、樹脂は顔料表面を安定に被覆するのに最低限必要な量だけ存在していることが好ましく、それをこえる樹脂の含有はむしろ好ましくない。樹脂が過剰量存在すると、
- 20 水性顔料分散液やインクジェット記録用水性インクを製造したときに、顔料に吸着しない遊離の樹脂が増加するため、インクジェット記録用水性インクとして使用したときに該樹脂がインクノズルに固着してインク吐出不良の原因となりやすく、特にサーマルジェットプリンターにおいてはこの吐出不良の問題が発生する危険性が高い。

- 25 そのため、本発明の水性顔料分散液用の着色混練物の製造において、樹脂／顔料の質量比率は、顔料の種類やその粒径、表面状態によっても異なるが、1/10～1/1とするのが好ましく、1/10～1/2と設定することがより好ましい。

樹脂に対して顔料の配合比率が少なすぎると前記の遊離樹脂の問題が発生し易

く、また、顔料の配合比率が多すぎると顔料が樹脂によって十分に被覆されず、分散安定性、長期保存安定性が低下するおそれがある。

(3) 塩基性化合物

5 塩基性化合物としては、無機系塩基性化合物、有機系塩基性化合物のいずれも
用いることができるが、アルカリ強度を調整し易い点において、無機系塩基性化
合物がより好ましい。

有機系塩基性化合物としてはアミンなどが挙げられ、例えばメチルアミン、ジ
メチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチル
アミンなどの一般的なアミンを例示することができる。アミンの場合は一般に液
10 体状であるので、そのままの形態で用いることができる。

無機系塩基性化合物としては、カリウム、ナトリウムなどのアルカリ金属の水
酸化物；カリウム、ナトリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩；カルシウム、バリウ
ムなどのアルカリ土類金属の炭酸塩；水酸化アンモニウムなどを例示することが
できる。

15 中でも、強アルカリのものがスチレンアクリル系樹脂の中和によって該樹脂の
分散性を高めるのに効果的であるため好ましく、具体的には、水酸化カリウム、
水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物が好ましい。

なお、無機系塩基性化合物は混合性向上などの点から、通常、20～50質
量%程度の濃度の水溶液の形態で用いられる。

20 塩基性化合物の配合量は、前記スチレンアクリル系樹脂の中和率が80%以上
となる様に設定されることが、水性媒体中の分散速度の向上、分散安定性、長期
保存安定性の点から好ましい。上限値は、長期保存時に分散安定性があり、ゲル
化しないためにも、200%以下が好ましく、120%以下がさらに好ましい。

さらに塩基性化合物は、混練する前に、混練時に配合する他の配合成分ととも
25 に一括混合して配合して混合物としておくことが好ましい。

例えば混合物は、予めスチレンアクリル系樹脂樹脂と水と塩基性化合物を混合
して樹脂水溶液を製造しておき、これを顔料等の他の配合成分に添加するなどし
て、複数段階に分けて混合し、製造することもできるが、塩基性化合物と他の配
合成分を一括配合して混練用の混合物を製造するほうが、前記スチレンアクリル

系樹脂の顔料表面への吸着が効率的に進行する点で好ましい。

なお、ここで中和率とは、塩基性化合物の配合量がスチレンアクリル系樹脂中の全カルボキシル基を中和するのに必要な量に対して何%（何倍）であるかを示す数値であって、下記の式によって計算される値である。

$$5 \quad \text{中和率(\%)} = ((\text{塩基性化合物の質量(g)} \times 56 \times 1000) / (\text{樹脂酸価} \times \text{塩基性化合物の当量} \times \text{樹脂量(g)})) \times 100$$

(4) 湿潤剤

本発明において使用される湿潤剤は、従来、インクジェット記録用水性インクに使用される公知の湿潤剤を用いることができる。

- 10 このような湿潤剤として使用することができる有機化合物を例示すれば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセロール等の多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールアルキルエーテル類、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル等の多価アルコールアリアルエーテル類；N-メチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン、
- 15 1, 3-ジメチルイミダゾリジノン、ε-カプロラクタム、γ-ブチロラクトン等の含窒素複素環化合物；ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアミン類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、チオジエタノール等の
- 20 含硫黄化合物類、プロピレンカーボネート、炭酸エチレン等である。これらの溶媒は、単独でまたは複数混合して、あるいはそれらを水とともに混合して用いることができる。

湿潤剤の選択は、使用する樹脂によって決まるが、使用しているスチレンアクリル系樹脂に対する溶解性の強弱によりその添加量が調整される。

これらの湿潤剤は1種または2種以上を混合して用いることができる。特に、沸点が170℃以上、より好ましくは200℃以上の湿潤剤を用いると、混練操作中にこれら湿潤剤が揮散しにくく、着色混練物の固形分比率を一定に保ちつつ混練を進行させることができる。特に高沸点、低揮発性で、高表面張力の多価アルコール類が好ましく、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール類がさらに好ましい。このような湿潤剤を用いて混練を行うことによって、たとえ長時間にわたる混練操作でも再現性の良好な混練を行うことができる。

またこれら湿潤剤は、水性顔料分散液やインクジェット記録用水性インクにおいて、湿潤剤、乾燥防止剤としての役割も果たすため、高沸点、低揮発性で、高表面張力の常温で液体の多価アルコール類が好ましく、特にジエチレングリコール、トリエチレングリコール等沸点170℃以上のグリコール類がさらに好ましい。

なお、湿潤剤は、使用する樹脂によっても異なるが、通常は仕込みの混合物中に10～50質量%配合することが好ましく、20～40質量%配合することがさらに好ましい。その添加量は、使用する湿潤剤の溶解性によっても異なるが、樹脂量の1/2～5倍程度が好ましく、樹脂量の1～4倍程度がさらに好ましい。湿潤剤の量が樹脂量の1/2未満では樹脂を溶解、部分溶解、または膨潤させることができず、顔料の分散安定性が低下するおそれがある。また5倍を超えると混練時の混合物粘度が低下し、十分な混練が行えないため、顔料の分散性が低下し、インクジェット記録用水性インクを製造したときに、吐出不良等の画質低下を生じさせるおそれがある。なお、塩基性化合物などに由来して溶剤の役割を果たすものが他に配合されている場合には、これを考慮して湿潤剤の配合量を決定すると好ましい。

また、湿潤剤は顔料に対して、質量比で1/5～1倍とすることが好ましく、1/3～1倍配合するとさらに好ましい。これにより顔料の表面が十分に濡れるとともに樹脂が常に溶解状態、または膨潤状態となりつつ混練工程が進行し、顔料表面への樹脂被覆が良好に行われる。湿潤剤の量が1/5倍未満では、混練初期に顔料の表面を十分に濡らすことができなかつたり、樹脂を膨潤させることが

できなかったりして、その効果を充分に得ることができないおそれがある。

(5) 混練方法

本発明の製造方法においては、塩基性化合物と湿潤剤を介在させて混練することによりスチレンアクリル系樹脂が膨潤状態または溶解状態となり、顔料とともに良好な混練粘度を持つ混合物が形成される。従って本状態を維持して混練を続行するかぎり、混練のためにスチレンアクリル系樹脂を溶解させる必要がなく、また、該樹脂を溶解させるための溶剤を添加する必要もない。したがって混練後にこのような溶剤を留去する工程が不要となるため、生産効率が高い。

混練温度 (Mt) は高剪断力下における混練が可能となるように、樹脂の温度特性に応じて適宜調整する必要があるが、前記スチレンアクリル系樹脂のガラス転移点 (Tg) 以下で混練を行うことが好ましい、さらに (Tg) との差が 50°C 以下である温度で混練することにより、混練の初期段階で樹脂と顔料が一体化し以後の混練工程が極めて効率的に進行する。すなわち混練温度 (Mt) とスチレンアクリル系樹脂のガラス転移点 (Tg) とが以下の式を満たすような温度範囲で混練を行うことが最も好ましい。

$$Tg - 50 \leq Mt \leq Tg$$

このような関係式を満たす混練温度で混練を行う事により、スチレンアクリル系樹脂の融点より遙かに低い温度で混練することになるため、たとえ混練中に混練温度が上昇したとしても、樹脂の融点を超えることが少ない。したがって混練温度の上昇に伴って該樹脂を含む着色混練物の混練粘度が減少して剪断力が低下する可能性が少ない。また混練温度が低いために混練終了後の着色混練物の固形分比が上昇しにくく、液体分を多く含むため、混練後の着色混練物の水性媒体中への分散が容易に行われる。

樹脂のガラス転移温度以下の温度で混練を行う本発明の製造方法は、サーマルジェット方式のインクジェット記録に用いられるインクジェット記録用水性インクの製造に適している。すなわち、サーマルジェット方式に好適な高いガラス転移点 Tg を有する樹脂を水性媒体に分散させて、熱安定性の良い水性顔料分散液を容易に製造することができる。

なお本発明の製造方法で用いるガラス転移点は示差走査熱量計によって測定さ

れた値である。

本発明の製造方法においては、スチレンアクリル系樹脂を塩基性化合物と湿潤剤で膨潤状態または溶解状態に保ちつつ、混練中のスチレンアクリル系樹脂と顔料とを含む混練物の固形分比率が、50～80質量%であることが好ましく、60～80質量%の範囲であることがさらに好ましい。固形分比率が50質量%未満では混合物の粘度が低下するため、混練が十分に行われなくなりやすく、顔料の解砕が不十分となる傾向がある。一方、固形分比率を50～80質量%の範囲に維持することによって、混練中の着色混練物の粘度を適度に高く保ち、混練中の混練機から着色混練物にかかるシェアを大きくして、着色混練物中の顔料の粉砕と顔料の樹脂による被覆を同時に進行させることができる。但し固形分比率が80質量%を超えると、たとえ加温して樹脂を十分に軟化させたとしても混練が困難になりやすい。加えて、固形分比率が高くなりすぎると、製造の第2工程で水性顔料分散液製造時に水性媒体中に着色混練物を溶解、分散させることが困難となったり、水性媒体による低粘度化が困難となるおそれがある。

なお混練工程においては必要に応じて湿潤剤の他に適宜水を加えて混練をおこなってもよい。

このように混練中の固形分比を一定値以内におさめ、安定した剪断力が終始着色混練物に加わるようにするためには、湿潤剤等の揮散を抑えることができる閉鎖系または閉鎖系となりうる混練機が好しく、攪拌槽と、攪拌槽の蓋、一軸あるいは多軸の攪拌羽根を備えた混練機を用いると好ましい。攪拌羽根の数は特に限定しないが、高い混練作用を得るためには二つ以上の攪拌羽根を有するものが好ましい。

この様な構成の混練機を用いると、水性顔料分散液用の着色混練物を製造した後、該混練物を取り出さずに、これを同一攪拌槽中で直接水性媒体で希釈し初期の分散を施したり、そのまま分散を進行させて水性顔料分散液を製造したり、することも可能である。

この様な装置としてはヘンシェルミキサー、加圧ニーダー、バンバリーミキサー、プラネタリーミキサーなどが例示され、特にプラネタリーミキサーが好適である。プラネタリーミキサーとはプラネタリー型混練装置のことであり、遊星運

動を行う攪拌羽根を有する混練装置の総称である。（以下プラネタリーミキサーとの呼称を用いる。）

本発明の製造方法においては、顔料と樹脂を含有する固形分濃度の高い着色混練物の混練を行うため、混練物の混練状態に依存して粘度が広い範囲で変化する
5 が、プラネタリーミキサーは特に低粘度から高粘度まで広範囲に対応することができ、混練開始から混練後の希釈工程までの幅広い粘度範囲に対応が可能である。

特に水性顔料分散液用の着色混練物を作製するときは、該混練物を水性媒体中へ分散する必要があるが、着色混練物をできるだけ均一に低粘度化して分散工程に
10 供することが重要であるが、プラネタリーを用いるとこの高粘度から低粘度への分散工程への移行段階を混練から引き続き同一機種内で連続的に実施することができ、このことが粗大粒子の発生防止、生産効率の向上に極めて効果的である。

図1～図3はプラネタリーミキサーの構成の一例を示したものである。図中符号1は攪拌槽であって、この中空円筒形の攪拌槽1は上下に略二分割されている
15 攪拌槽1の上方部材2の上面の内側には図2に拡大図で示した様に、杵型ブレードからなる攪拌羽根4、5けられている。

そして、攪拌時には上方部材2と下方部材3とが一体化し、閉鎖系となる。そして、図3に示した様に、攪拌羽根4と5の回転軸自体がローター6によって互
20 いに一つの共通な軸の周りを同一方向に位相を180度ずらして回転（公転）するとともに、2本の攪拌羽根4、5がそれぞれ回転（自転、すなわち遊星運動（プラネタリー運動））しながら攪拌槽1内部に装填された混練対象物の混練が行われる。なお図3に示したのは攪拌槽1の公転1回転における2本の攪拌羽根4、5の先端の軌跡である。デッドスペースが極めて少ないことがわかる。

25 このような攪拌羽根の運動により、攪拌羽根の回転軸位置が固定された混練装置よりもさらに優れた混練効率と均一な混練を実施できる。このため、顔料の微細化と水性溶媒中への微分散が必要なインクジェット記録用の水性顔料分散液用の着色混練物の製造に好適である。

プラネタリーミキサーにおいては、この様な攪拌羽根4、5のプラネタリー運

動により、攪拌羽根 4、5 相互間、および攪拌羽根 4、5 と攪拌槽 1 内面との間で強力な剪断力が作用し、高度の攪拌、混練、分散作用が得られる。

ここでプラネタリーミキサーで使用される羽根は、フック型、杵型、捻り型等、様々な羽根形状が提案されているが、本発明においては、どのような羽根でも使用可能であり、特定されることは無いが、混練物粘度に耐え得る強度を有することが必要であり、杵型が強度、混練性等の面から好ましい。

また、自転、公転の方向、については、同方向、異方向等が考えられるが、使用される原材料の特性により種々使い分けられる。自転、公転の回転数比についても種々の組み合わせが考えられるが、使用される原材料の特性により各々の回転数、及び回転数比を選択することができる。

なお、プラネタリーミキサーなどの閉鎖系にすることが可能な混練機を用いて閉鎖系で混練すると、時間とともに消費電流が徐々に増加し、およそ 30 分以内に極大値に達した後、徐々に減少する。

すなわち、混合物を 40～70℃の温度に加温しつつ、混ぜ合わせていると、樹脂が粘ちょうとなり、顔料と混合されることにより、攪拌羽根 4、5 の回転に大きな負荷がかかる。このとき、攪拌羽根 4、5 相互間およびこれら攪拌羽根 4、5 と攪拌槽 1 との間において、材料に大きな剪断力が印加され、顔料の微粉砕が効率的に行われるとともに、顔料は材料中に、充分に分散、混合され、樹脂にて被覆される。そして、およそ 30 分以内に樹脂、顔料、湿潤剤がほぼ完全に混ざり合い、攪拌羽根 4、5 にかかる負荷が小さくなる。そのため、消費電流が徐々に減少する。

この様に本発明において、プラネタリーミキサーなどの閉鎖系の混練機を用いて混合を行うと、固形分比が一定に維持されて混練が進行するため、混練時間と混練機（プラネタリーミキサー）の消費電力との関係のグラフにおいて、1つ以上の消費電力の極大値が得られるという特徴が見られる。

この様に閉鎖系で混練すると、二本ロールのような開放系の混練装置と異なり仕込みの混合物の質量に対して混練中に混練物の質量が実質的に変化せず、仕込みと同様の組成を備えた水性顔料分散液用の着色混練物を得ることができ、製造安定性が向上する。

また着色混練物を構成する材料の攪拌槽への投入時の形態、あるいは着色混練物の混練中の形態、力学的な特性に制限が少ないため、樹脂、顔料の選定やその配合比率の選択に自由度が高く、従来、混練が困難なため使用を見合わされてきた樹脂を使用して混練を行うことが可能となった。

- 5 例えば、 T_g 90℃以上の樹脂、分子量5000～20000の樹脂、スチレンアクリル系樹脂でスチレンモノマー成分の40質量%以上のものなど、いずれも特にサーマルジェットプリンター用のインクジェット記録用水性インクに用いる樹脂としては好適な特性でありながら、2本ロールによる混練が容易には実施できず、特に吐出性や顔料濃度向上のため樹脂/顔料の値を1以下にしたときに
10 混練が困難であったが本発明の製造方法を用いることにより容易に混練することができる。

- また、本発明の水性顔料分散液の製造方法においては、混練初期から顔料濃度、固形分濃度が高い状態で混練するため、混練によって加えられる剪断力によって顔料が解砕され、未分散の粗大粒子が減少する。その結果、後の工程で粗大
15 粒子を除去する工程が軽減され、収率が良好となる。

(B) 水性顔料分散液の製造

- 水性顔料分散液用の着色混練物は、通常、常温で固体状の堅練品である。そこで、この水性顔料分散液用の着色混練物を分散させて水性顔料分散液を製造する。なお、水性顔料分散液用の着色混練物中の顔料は該混練物の製造時に既に解
20 砕されているので、水性顔料分散液を得るための分散時間が短くなり、製造効率が向上する。

- また、本発明の水性顔料分散液用の着色混練物は、スチレンアクリル系樹脂と塩基性化合物との相互作用により、水に対する溶解性、分散性が良好なので速やかに溶解、分散する。この様に水に速やかに分散、溶解し、これが安定に保持さ
25 れることが、本発明の水性顔料分散液用の着色混練物の大きな特徴の一つである。

本発明において、水性媒体とは、水、または水と湿潤剤からなるものとする。ここで用いる湿潤剤としては、第1の工程における混練時に使用したものと同様のものを用いることができる。

分散機は、公知のものを用いることができ、例えば、メディアを用いたものではペイントシェーカー、ボールミル、アトライター、バスケットミル、サンドミル、サンドグライNDER、ダイノミル、ディスパーマツト、SCミル、スパイクミル、アジテーターミルなどを挙げられる。またメディアを用いないものとしては、超音波ホモジナイザー、ナノマイザー、デゾルバー、ディスパー、高速インペラー分散機などがあげられるが、これらの中でもメディアを用いた分散機は分散能力が高いため好ましい。なお分散後に必要に応じて水性媒体で濃度調整を行っても良い。

また、必要に応じて水性顔料分散液調整時に、さらにアルカリ剤など各種公知の添加剤を配合することができ、アルカリ剤を添加すると分散安定性などが向上し好ましい。

なお、用いる分散機などの種類によっては、分散機で分散（本分散）を行う前に、必要に応じて水性顔料分散液用の着色混練物に水性媒体を添加し、混合、希釈して、前記分散機で処理するのに適した粘度に調整すると好ましい（以下、この粘度調整されたものを粘度調整物と呼ぶ場合がある）。

例えばサンドミルを用いる時には、固形分濃度で10～40質量%となる様に希釈し、数十～数百センチポイズの粘度に調整した後にサンドミルを駆動させて分散を行うと好ましい。

本発明においては、例えば上述の攪拌槽と攪拌羽根を備えた混練機で混練を行って着色混練物を得た後、この攪拌槽内の混練物に水性媒体を添加し、混合することにより、粘度調整を行うことができる。したがって、着色混練物の製造から粘度調整までをひとつの装置で連続的に行うことができ、製造効率を向上させることができる。なお、水性顔料分散液用の着色混練物を粘度調整のため希釈するときは、混練物温度を落とさないうちに希釈操作を行うことが、分散効率と生産効率を上げるために好ましく、例えばプラネタリーミキサー等の混練装置を用いて作製した着色混練物の攪拌を継続しつつ、60度以上の温純水を少量ずつ添加して行うことが好ましい。

なお、粘度調整物は、例えば必要に応じて攪拌槽から取り出して、上記分散機による分散を行って水性顔料分散液とする。

なお、攪拌槽内で所定の粘度まで調整した後、さらに攪拌槽から取り出して、水性媒体と混合して粘度調整を行って粘度調整物とし、これをさらに水性媒体剤にて分散させて水性顔料分散液とすることもできる。

(C) インクジェット記録用水性インクの製造

- 5 インクジェット記録用水性インクは、上述の様にして得られた水性顔料分散液をさらに水性媒体剤にて希釈して製造することができる。インクジェット記録用水性インクに含有される顔料濃度は2～10質量%程度が好ましい。

- 10 水性顔料分散液を希釈する水性媒体には湿潤剤が配合されていると、インクジェット記録用水性インクにおいて、乾燥防止、粘度調整、濃度調整に寄与するため、好ましい。水性媒体としては、上述の水性顔料分散液用の着色混練物を分散するために用いるものと同様のものを例示することができる。

- 15 また、記録媒体への浸透性を示す水溶性有機溶剤が配合されていると、インク組成物に浸透性を付与することができ、好ましい。インクジェット記録用水性インクにおいて、浸透性は、記録媒体へのインクジェット記録用水性インクの浸透性や記録媒体上でのドット径の調整を行うために必要な特性である。

- 20 浸透性を示す水溶性有機溶剤としては、例えばエタノール、イソプロピルアルコールなどの低級アルコール；エチレングリコールヘキシルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテルなどのアルキルアルコールのエチレンオキシド付加物；プロピレングリコールプロピルエーテルなどのアルキルアルコールのプロピレンオキシド付加物などが挙げられる。

インクジェット記録用水性インクには、水性媒体とインクジェット記録用水性インクのための水性顔料分散液の他に、例えば公知の添加剤などを配合することができる。

- 25 配合可能なものとしては、例えばアルカリ剤、pH調整剤、界面活性剤、防腐剤、キレート剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、紫外線硬化性樹脂などを例示することができる。

本発明においては、例えば水性顔料分散液、水性媒体、必要に応じて各種添加剤を加えて均一に攪拌することにより、インクジェット記録用水性インクを製造することができる。

このインクジェット記録用水性インクは、インクジェット記録用のインクとして好適に用いることができる。適用するインクジェットの方式は特に限定されないが、連続噴射型（荷電制御型、スプレー型など）、オンデマンド型（ピエゾ方式、サーマルジェット方式、静電吸引方式など）などの公知のものを例示することができる。

そして、このインクジェット記録用水性インクは、これら各種のインクジェット方式に適用した場合に、極めて安定したインク吐出が可能となり、特にサーマルジェット方式のインクジェット記録に対して好適に用いることができる。

10 実施例

以下、本発明を実施例を示して詳しく説明する。

なお、特に断りがない限り「部」は「質量部」、「%」は「質量%」である。

また、本実施例において用いた樹脂A、Bは以下の通りのものである。

15 樹脂A：モノマー組成比でスチレン／メタアク

リル酸／アクリル酸＝77／13／10（質量比）とし、分子量が質量平均分子量で7500、酸価150、ガラス転移点114℃、融点155℃である樹脂。

樹脂B：モノマー組成比でスチレン／メタアクリル酸／アクリル酸＝77／13／10（質量比）とし、分子量が質量平均分子量で12000、酸価151、
20 ガラス転移点118℃、融点155℃である樹脂。

樹脂C：モノマー組成比でスチレン／メタアクリル酸／アクリル酸＝77／13／10（質量比）とし、分子量が質量平均分子量で46000、酸価140、ガラス転移点128℃である樹脂。

ここで重量平均分子量とはGPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）法で測定される値であり、標準物質として使用するポリスチレンの分子量に換算した値である。なお、測定は以下の装置及び条件により実施した。

送液ポンプ：LC-9A

システムコントローラー：SCL-6B

オートインジェクター：SIL-6B

検出器：R I D - 6 A

以上島津製作所社製。

データ処理ソフト：S i c 4 8 0 I I データステーション（システムインスツルメンツ社製）。

5 カラム：G L - R 4 0 0（ガードカラム）+ G L - R 4 4 0 + G L - R 4 5 0 + G L - R 4 0 0 M（日立化成工業社製）

溶出溶媒：T H F

溶出流量：2 m l / m i n

カラム温度：3 5 ° C

10 （実施例 1）

・着色混練物の製造

下記組成の混合物を、容量 5 0 L のプラネタリーミキサー P L M - V - 5 0 V（株式会社井上製作所製）に仕込み、ジャケットを加温し、内容物温度が 6 0 ° C になるまで低速（自転回転数：2 1 r . p . m . , 公転回転数：1 4 r . p . m . ）で混練を行い、内容物温度が 6 0 ° C に達した後、高速（自転回転数：3 5 r . p . m . , 公転回転数：2 4 r . p . m . ）に切替、混練を継続した。

樹脂 A 2 5 0 部

ファストゲンブルー T G R（大日本インキ製） 5 0 0 部

3 4 質量%水酸化カリウム水溶液（K O H） 1 1 0 . 3 部

20 ジエチレングリコール（D E G） 2 3 9 部

高速切り替え時のプラネタリーミキサーの電流値は 7 A であった。プラネタリーミキサーが最大電流値の 1 5 A を示してから、1 5 分後電流値は 7 . 5 A を示し安定した。この状態で混練を 3 時間継続して得られた攪拌槽内の着色混練物に、混練を継続しつつ総量 4 0 0 部のイオン交換水を添加し、混練を継続しながら、さらに総量 4 0 0 部のイオン交換水を加えて粘度調整物を製造した。

25 2 5 0 m l のポリエチレン製の密栓可能な容器に ϕ 1 . 2 m m のジルコニアビーズ 4 0 0 g を入れ、取り出した粘度調整物：3 0 . 7 g、D E G：1 2 . 2 g、イオン交換水：1 0 . 1 g を加えて、ペイントコンディショナー（東洋精機製）で 2 時間処理し、顔料分散液 A 1 を得た。A 1 の固形分濃度は 2 4 質量%、

顔料濃度は15.2質量%であった。

(実施例2)

・着色混練物の製造

下記組成の混合物をステンレス容器に配合し、60℃に加温して良く攪拌した後、130℃に加熱した2本ロールにて混練を実施した。

樹脂A	255部
ファストゲンブルーTGR (大日本インキ製)	510部
34質量%水酸化カリウム水溶液 (KOH)	113部
ジエチレングリコール (DEG)	122部

10 混練を、混合物がまとまった後15分間継続した後、着色混練物を取り出した。混練物は冷却した後、粉碎機にて1mm角以下のサイズの粉体とした。このとき、混練物の固形分濃度は、87質量%であった。

・顔料分散液の製造

粉体状混練	276部
15 DEG	271部
イオン交換水	453部

上記組成の混合物を製造し、分散攪拌機にて2時間混合、攪拌を実施し、予備分散液を製造した。

250mlのポリエチレン製の密栓可能な容器にφ1.2mmのジルコニアビーズ400gを入れ、製造した予備分散液：53gを加えて、ペイントコンディショナー (東洋精機製) で2時間処理し、顔料分散液A2を得た。A2の固形分濃度は24.1質量%、顔料濃度は15.5質量%であった。

(比較例1)

・樹脂水溶液の製造

25 下記配合により、樹脂Aのメチルエチルケトン溶液を作製した。

メチルエチルケトン (MEK)	500部
樹脂A	500部

これにイオン交換水779.4部、34質量%の水酸化カリウム (KOH) 水溶液220.6部を加え、良く攪拌し、樹脂A溶液を得た。

この樹脂A溶液をウォーターバス温度45℃、40hPaの減圧条件でMEKを除去し、1135部の樹脂溶解アルカリ水溶液H1を得た。この樹脂溶解アルカリ水溶液にイオン交換水865部を加え、2000部の樹脂溶解アルカリ水溶液H1とした。

5 ・顔料分散液の製造

樹脂溶解アルカリ水溶液H1 572部

ファストゲンブルーTGR 286部

(大日本インキ化学工業(株)製)

ジェチレングリコール 572部

10 イオン交換水 446.9部

上記配合物を分散攪拌機で混合後、分散を2時間実施し、顔料分散液を製造した。

この顔料分散液を、さらにビーズミル(浅田鉄工製ナノミルNM-G2L)にて下記条件で分散を実施し、顔料分散液B1を得た。

15 ・分散条件

分散機 ナノミルNM-G2L(浅田鉄工所)

ビーズ φ0.3mmジルコニアビーズ

ビーズ充填量 85%

冷却水温度 10℃

20 回転数 2660r.p.m.

(ディスク周速:12.5m/sec 送液量 200g/min.)

なお、分散は上記条件で、4回分散機を通す(4パス)ことで行った。

この顔料分散液では、分散1パス目において、分散機への送液圧力が上昇し、200ml/min.では送液できないため、50ml/min.まで送液量を

25 低下させて行った。

2パス目以降からは、200ml/min.で送液することが可能であり、4パスまで実施し、顔料分散液B1を得た。

顔料分散液B1の固形分濃度は24質量%で、顔料濃度は15.2質量%であった。

(実施例 3)

・着色混練物の製造

下記組成の混合物を、容量 50 L のプラネタリーミキサー PLM-V-50 V (株式会社井上製作所製) に仕込み、実施例 1 と同様の運転条件で混練を行っ

5 た。

樹脂 A	150 部
カーボンブラック (三菱化学製 # 960)	500 部
DEG	380 部
34 質量%水酸化カリウム水溶液	66.6 部

10 高速への切り替え時のプラネタリーミキサーの電流値は 5 A であった。プラネタリーミキサーが 15 A の最大電流値を示してから 30 分間、混練を継続し電流値 8 A となり、得られた攪拌槽内の着色混練物に、イオン交換水を 20 部ずつ、総量 100 部のイオン交換水を加えながら約 2 時間混練した。

・顔料分散液の製造

15 ついで、混練を継続し、50 部ずつ、総量 500 部のイオン交換水を加えた後、プラネタリーミキサーから着色混練物を取り出した。この混練物の固形分濃度は、38.1 重量%であった。

取り出した着色混練物 1000 部に、ジエチレングリコール 352.6 部、イオン交換水 159.3 部を分散攪拌機で攪拌しながら 30 分間で少量ずつ添加
20 し、粘度調整物を得た。

この粘度調整物を、ビーズミル (浅田鉄工製 ナノミル NM-G2L) で比較例 1 と同一の分散条件にて分散を実施し、顔料分散液 A3 を得た。なお、分散は上記条件で、4 回分散機を通す (4 パス) ことで行った。顔料分散液 A3 は、固形分濃度 25 質量%、顔料濃度 18.7 質量%であった。

25 (比較例 2)

・顔料分散液の製造

樹脂溶解アルカリ水溶液 H1	572 部
カーボンブラック (三菱化学製 # 960)	476.7 部
ジエチレングリコール	953.4 部

イオン交換水

686.7部

上記配合物を分散攪拌機で混合、分散を2時間実施し、顔料分散液を製造した。この顔料分散液を、比較例1における分散の時と同様の条件で分散を実施した。この顔料分散液では、分散1パス目において、分散機への送液圧力が上昇し、200ml/min.では送液できないため、50ml/min.まで送液量を低下させて行った。2パス目以降からは、200ml/min.で送液することが可能であり、4パスまで実施し、顔料分散液B2を得た。

顔料分散液B2の固形分濃度は25質量%で、顔料濃度は18.7質量%であった。

10 (比較例3)

・着色混練物の製造

実施例3で、34質量%水酸化カリウム水溶液の代わりに、純水を44部として、実施例3と同様に容量50LのプラネタリーミキサーPLM-V-50V(株式会社井上製作所製)に仕込み、実施例3と同様の運転条件で混練を行った。

高速切り替え時のプラネタリーの電流値は6Aであった。混練を継続したがプラネタリーミキサーの電流値は最大電流値を示すことが無く30分間、混練を継続した。このときの内容物は、塊状とはならず、粉体状であった。この様にして得た攪拌槽内の着色混練物に、ジエチレングリコール(DEG)を25部加えて混練を継続し、均一になるまで混合した。以下同様にして、DEGを25部づつ、総量100部のDEGを加えながら約2時間混練した。

混練を継続しながら、50部ずつ、総量450部のDEGを実施例3とほぼ同じ時間をかけて加えた。

・顔料分散液の製造

希釈後の着色混練物は、樹脂、顔料ともに未分散状態で、粒子形状が認められ固形分比は38.9質量%であった。

前記希釈後の着色混練物1000部に、ジエチレングリコール12部、イオン交換水556.5部、34質量%水酸化カリウム水溶液39.8部を分散攪拌機で攪拌しながら30分間で少量ずつ添加して、分散させ予備分散液を得た。

この予備分散液を、ビーズミル（浅田鉄工製ナノミルNM-G2L）にて実施例3と同一条件で分散の実施を試みたが、1パス目で、分散機への送液圧力が上がり、送液量を40g/min.まで低下させて分散実施した。2パス目以降は、通常の200g/min.で分散実施し、分散液B3を得た。

- 5 分散液B3の固形分濃度は25.1質量%で、顔料濃度は18.7質量%であった。

（比較例4）

・樹脂水溶液の製造

下記配合により、樹脂Cのメチルエチルケトン溶液を作製した。

10	メチルエチルケトン（MEK）	500部
	樹脂C	500部

- これにイオン交換水900部、50質量%の水酸化ナトリウム（NaOH）水溶液100部を加え、良く攪拌し、樹脂C溶液を得た。この樹脂B溶液をウォーターバス温度45℃、40hPaの減圧条件でMEKを除去し、1135部の樹脂溶解アルカリ水溶液を得た。この樹脂溶解アルカリ水溶液にイオン交換水1990部を加え、3125部の樹脂溶解アルカリ水溶液H2とした。

・顔料分散液の製造

	樹脂溶解アルカリ水溶液H2	510部
	カーボンプラック（三菱化学製#45L）	163部
20	ジエチレングリコール	327部

250mlのポリエチレン製の密栓可能な容器にφ.2mmのジルコニアビーズ400gを入れ、上記配合物：53gを加えて、ペイントコンディショナー（東洋精機製）で4時間処理し、顔料分散液B4を得た。B4の固形分濃度は25質量%、顔料濃度は16.3質量%であった。

- 25 （比較例5）

・樹脂水溶液の製造

下記配合で樹脂Aのメチルエチルケトン溶液を作製した。

	メチルエチルケトン（以下、MEKと略記する）	500部
	樹脂A	500部

これにイオン交換水 874 部、30 質量%の水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液 180 部を加え、良く攪拌し、樹脂 A 溶液を得た。

この樹脂 A 溶液について、ウォーターバス温度 45°C、40 hPa の減圧条件で MEK を除去し、1107 部の樹脂溶解アルカリ水溶液を得た。得られた、
5 樹脂溶解アルカリ水溶液にイオン交換水を加えて攪拌し、総質量 1554 部の樹脂溶解アルカリ水溶液 H3 を得た。

・顔料分散液の製造

実施例 1 と同様に、250 ml のポリエチレン製瓶にφ1.2 mm のジルコニアビーズ 400 g を入れ、さらに下記配合物 53 g を加えて、ペイントコンディショナー (東洋精機製) で 2 時間処理し、顔料分散液 B5 を得た。
10

樹脂溶解アルカリ水溶液 H3	17.7 部
カーボンブラック (三菱化学製 #45L)	19.0 部
イオン交換水	25.4 部
DEG	37.9 部

15 得られた顔料分散液 B5 の固形分濃度は 25 質量%であり、カーボンブラック濃度は 19 質量%であった。

(実施例 4)

下記組成の混合物を、容量 50L のプラネタリーミキサー PLM-V-50V (株式会社井上製作所製) に仕込み、実施例 1 と同様の条件で混練をつた。

20	樹脂 B	75 部
	ファストゲンスーパーマゼンタ RTS (大日本インキ化学工業(株)製)	500 部
	DEG	350 部
	34 質量%水酸化カリウム水溶液	33.3 部
25	イオン交換水	20 部

高速への切替時のプラネタリーミキサー電流値は 5A であった。その後、混練を継続し、プラネタリーミキサーの最大電流値が 20A を示してから 1 時間、混練を継続した後、プラネタリーミキサーの電流値は 15A であった。この様にして得た攪拌槽内の着色混練物に、イオン交換水を 20 部加えて混練を継続し、均一に混合し

つつ総量100部のイオン交換水を加えた。

ついで、混練を継続しながら、イオン交換水を加える量を50部/回にし、上記と同様に均一に混合されたことを確認しながら総量400部のイオン交換水を加えた。

- 5 イオン交換水の添加が終了した後、プラネタリーミキサーから生成物を取り出した。さらに取り出した生成物1000部に、ジエチレングリコール439部イオン交換水543部を分散攪拌機で攪拌しながら少量ずつ添加し、粘度調整物を得た。この粘度調整物を比較例1と同様の分散条件でナノミルNM-G 2 L（浅田鉄工製）で分散を行った。

- 10 なお、分散は上記条件で、4回分散機を通す(4パス)ことで行った。
顔料分散液P1は、固形分濃度20質量%、顔料濃度17質量%であった。
(比較例6)

実施例1と同様に下記組成の混合物の混練を行った。

- | | |
|------------------------|-------|
| 樹脂B | 75部 |
| 15 ファストゲンスーパーマゼンタRTS | 500部 |
| (大日本インキ化学工業(株)製) | |
| DEG | 350部 |
| イオン交換水 | 53.3部 |

- 20 高速への切替時のプラネタリーミキサー電流値は5Aであった。その後、混練を継続し、プラネタリーミキサーの最大電流値が6Aを示した。その後混練を実施してから1時間、混練を継続した後、プラネタリーミキサーの電流値に変化は無かった。この様にして得た攪拌槽内の着色混練物に、イオン交換水を20部加えて混練を継続し、均一に混合しつつ総量100部のイオン交換水を加えた。

- 25 ついで、混練を継続しながら、イオン交換水を加える量を50部/回にし、上記と同様に均一に混合されたことを確認しながら総量400部のイオン交換水を加えた。

イオン交換水の添加が終了した後、プラネタリーミキサーから生成物を取り出した。さらに取り出した生成物1000部に、ジエチレングリコール439部、イオン交換水520.8部、34質量%水酸化カリウム溶液22.24部を分散攪拌機で攪拌しながら

ら少量づつ添加し、粘度調整物を得た。

この粘度調整物を、実施例1と同様な条件でビーズミル(浅田鉄工製ナノミルN M-G2L)にて分散を実施したところ、1パス目において、ビーズミルへの送液圧力が上昇し200ml/minでは送液できないため、50ml/minまで送液量を低下させて行った。2パス目以降からは、200ml/minで送液することが可能であり、4パスまで

顔料分散液は、固形分濃度19.8質量%、顔料濃度17.1質量%であった。

(比較例7)

〈顔料水性分散液の調製〉

10 スチレンアクリル系樹脂Aを固形分濃度として50%含むメチルエチルケトン溶液100gを攪拌しながら、この溶液に市販の1規定KOH水溶液125mlとイオン交換水75mlとの混合液を添加し、スチレンアクリル系樹脂Aを中和した。減圧下でメチルエチルケトンを留去したのち、イオン交換水を加えて固形分濃度20%の、スチレンアクリル系樹脂Aを含む水溶液H4を得た。

15 次に、容量250mlの容器に下記の組成の仕込みを行った後、ペイントコンディショナーを用い、4時間かけて分散処理を行った。分散処理終了後、更にイオン交換水11.5部を加えた後、ジルコニアビーズを濾別し、顔料濃度14.5%の顔料水性分散液B7を得た。

スチレンアクリル系樹脂水溶液 H4 7.5部

20 C. I. ピグメント レッド122 (商品名 ファストゲンスーパーマゼンタR TS「大日本インキ化学工業(株)製」) 1.0.0部

ジェチレングリコール 20部

イオン交換水 20部

ジルコニアビーズ(1.25mm径) 400部

25 (実施例5)

下記組成の混合物を、容量50LのプラネタリーミキサーPLM-V-50V(株式会社井上製作所製)に仕込み、実施例1と同様の条件で混練を行った。

樹脂B 240部

Fast Yellow 7410 (Pigment Yellow 74)

(山陽色素株式会社製)	600部
34質量%水酸化カリウム水溶液 (KOH)	111.8部
ジェチレングリコール	300部

このとき、プラネタリーミキサー混練時の電流値は、初期7Aで、その後最大14
5 Aまで達し、混練継続に伴い徐々に低下した。

続いて、攪拌槽内の着色混練物に、混練を継続しながら100部のイオン交換水を加えた。その後、混練を継続しながら800部のイオン交換水を加えた。さらに、200部のイオン交換水を加え、粘度調整物とし、取出した。

粘度調整物1000部に、ジェチレングリコール477.9部、イオン交換水105.1部を
10 分散攪拌機で攪拌しながら少量ずつ添加して、分散させた。さらに、ビーズミル(浅田鉄工製ナノミルNM-G2L)にて比較例1と同一条件で分散を実施し、顔料分散液A5を得た。

顔料分散液A5の固形分濃度は25.3%で、顔料濃度は17.3%であった。

(比較例8)

15 下記組成の混合物を、容量50Lのプラネタリーミキサーで実施例1と同様の条件で混練を行った。

樹脂B	240部
Fast Yellow 7410 (Pigment Yellow 74)	
(山陽色素株式会社製)	600部
イオン交換水	111.8部
ジェチレングリコール	300部

プラネタリーミキサーの負荷電流値は高速開始時で6Aであった。高速での混練を30分間実施し、その後ジェチレングリコールを200部加えた。その間の負荷電流値は、8Aを示し安定した。この状態で1時間混練を継続後、ジェチレングリ
25 コール/イオン交換水=300部/350部の混合液を加えた。混合液の添加終了後、30分間混練を継続し、粘度調整物を取り出した。

この粘度調整物1000部に、ジェチレングリコール190.31部、イオン交換水420部、34質量%KOH水溶液51.06部を、分散攪拌機を用いて少量ずつ添加し分散液化した。

得られた分散液を比較例 1 と全く同様にしてビーズミルで分散を実施したが、分散機への送液圧力が上昇し、500ml/minでは送液できないため、50ml/minまで送液量を低下させ分散を実施し、顔料分散液B 8 を得た。

顔料分散液B 8 の固形分濃度は25.3質量%、顔料濃度は17.3質量%であった。

5 (水性顔料分散液の分散性の評価)

上述の様にして得られた実施例、比較例の顔料分散液について、それぞれ顔料濃度が14.5質量%になるように、イオン交換水を加えて濃度調整を行った。

顔料濃度を調整した顔料分散液について、マイクロトラックUPA粒度分析計 (Leeds & Northrup社製) で粒径測定を実施した。その際、粒
10 径測定サンプルは粒径測定可能な濃度となるように、イオン交換水で適宜希釈した。

また、調整した顔料分散液をスライドグラス上に極少量採取し、スライドグラス上の分散液滴に空気を巻き込まないようにカバーグラスを乗せ、分散液膜厚を一定にした状態で、200倍の倍率で透過光による顕微鏡観察を行い、粗大粒子
15 の観察を行った。

結果を表 1 に示す。

表 1

項目	顔料	平均粒径(nm)	顕微鏡観察	分散判定
実施例1	シアニン	126	1 μ m以上の粗大粒子殆どなし。	○
実施例2		153	1 μ m以上の粗大粒子がまばらに有る。	△
比較例1		149	1 μ m以上の粗大粒子多数。5 μ m以上の粒子は無い。	×
実施例3	カーボンブラック	78	1 μ m以上の粗大粒子殆どなし。	○
比較例2		125	1 μ m以上の粗大粒子多数。5 μ m以上の粒子まばらに有り。	×
比較例3		184	1 μ m以上の粗大粒子多数。5 μ m以上の粒子まばらに有り。	×
比較例4		85	1 μ m以上の粗大粒子がまばらに有る。	△
比較例5		98	1 μ m以上の粗大粒子がまばらに有る。	△
実施例4	マゼンタ	124	1 μ m以上の粗大粒子殆どなし。	○
比較例6		167	1 μ m以上の粗大粒子多数。5 μ m以上の粒子もまばらに有り。	×
比較例7		113	1 μ m以上の粗大粒子がまばらに有る。	△
実施例5	イエロー	144	1 μ m以上の粗大粒子殆どなし。	○
比較例8		202	1 μ m以上の粗大粒子多数。5 μ m以上の粒子まばらに有り。	×

分散判定に用いた判定基準は以下の通りである。

- 5 ○：1 μ m以上の粒子が顕微鏡視野中にほとんど存在しない。
 △：1 μ m以上の粒子が顕微鏡視野中にまばらに存在するが、5 μ m以上の粗大粒子はほとんど存在しない。
 ×：1 μ m以上の粒子が顕微鏡視野中に多数存在する。あるいは5 μ m以上の粗大粒子が顕微鏡視野中にまばらに存在する。
- 10 分散液の粒径測定結果や、顕微鏡観察結果から以下のことが判明した。すなわち、樹脂を固形分濃度が低い状態でビーズミル分散して製造した水性顔料分散液や、顔料と樹脂を塩基性化合物の未添加で混練した後ビーズミル分散する方法で製造した水性顔料分散液と比較して、実施例に示した水性顔料分散液においては、粒径を顕著に細かくすることができ、粗大粒子についてはその残存量を飛躍的に少なくすることができる。

(加熱による分散安定性(保存安定性)の評価)

実施例、比較例の顔料分散液について、分散液の評価と同様に、それぞれ顔料

濃度が 1 4. 5 %になるようにイオン交換水を加えて調整を行った。顔料濃度の調整を行った分散液について、スクリー管等のガラス容器に密栓し、6 0℃の恒温器で 1 週間の加熱試験を行い、加熱試験前後の粒径変化及び沈降物の有無等の分散液状態を目視で観察することにより、分散安定性の評価を実施した。

5 結果を表 2 に示した。

表 2

項目	顔料	初期粒径(nm)	加熱後粒径(nm)	変化率(%)	沈降物
実施例 1	シアニン	126	125	-0.8	無
実施例 2		153	155	1.3	無
比較例 1		149	140	-6.0	有
実施例 3	カーボンブラック	78	79	1.3	無
比較例 2		125	133	6.4	有
比較例 3		184	211	14.7	有
比較例 4		85	86	1.1	無
比較例 5		98	114	16.3	有
実施例 4	マゼンタ	124	147	18.5	無
比較例 6		167	278	66.5	有
比較例 7		113	151	33.0	無
実施例 5	イエロー	144	162	12.5	無
比較例 8		202	263	30.2	有

10 分散液を加温した状態で保存し、平均粒径変化、沈降物の有無を観察した結果から、実施例と比較例の分散液を比較してみると、実施例 1、実施例 2 と比較例 1 では、粒径変化率の差は顕著では無いが、沈降物の有無では明確な差が認められ実施例の分散液が優れている。実施例 3 と比較例 2、比較例 3、比較例 5 の分散液を比較すると、実施例の分散液では、明らかに加熱試験後の平均粒径の増加
 15 が少ない。また比較例の分散液では沈降物の発生が認められるのに対し、実施例の分散液では沈降物の発生がない。さらに実施例 4 と比較例 6、実施例 5 と比較例 8 の比較から、本発明の実施例に示した水性顔料分散液の分散安定性が極めて良好であることが判った。

(インクジェット記録用水性インクの調整)

20 上記実施例、比較例で得られた分散液を下記配合にて調整し、それぞれの顔料により顔料濃度 3 ~ 5 質量%のインクジェット記録用水性インクを製造した。組成表を表 3 に示す。

表 3

顔料	項目	分散液		ジエチレングリコール(部)	グリセリン(部)	サンニックスGP-600(部)	イオン交換水(部)	顔料濃度(%)
		番号	配合量(部)					
シアニン	実施例1	A1	19.7	5.0	0.0	5.0	70.3	3.0
	実施例2	A2	19.5	5.0	0.0	5.0	70.5	3.0
	比較例1	B1	19.7	5.0	0.0	5.0	70.3	3.0
カーボンブラック	実施例3	A3	26.5	5.0	0.0	5.0	63.5	5.0
	比較例2	B2	26.5	5.0	0.0	5.0	63.5	5.0
	比較例3	B3	26.7	5.0	0.0	5.0	63.3	5.0
	比較例4	B4	30.4	5.0	0.0	5.0	59.6	5.0
	比較例5	B5	26.3	5.0	0.0	5.0	63.7	5.0
マゼンタ	実施例4	A4	23.5	5.0	3.0	5.0	63.5	4.0
	比較例6	B6	23.4	5.0	3.0	5.0	63.6	4.0
	比較例7	B7	27.6	2.0	3.0	5.0	62.4	4.0
イエロー	実施例5	A5	23.1	5.0	3.0	5.0	63.9	4.0
	比較例8	B8	23.1	5.0	3.0	5.0	63.9	4.0

* : 三洋化成製

(単位 : 部)

5 (印字試験)

得られた表3のインクジェット記録用水性インクを、ENCAD社製NOVA JET PRO (サーマルジェット方式のインクジェットプリンター) に搭載し、印字試験を実施した。

- 具体的には、A0の印字用紙 (ユポインクジェット専用紙) 100枚に、ベタ
10 印字と細線印字の連続印字を行い、インクの吐出状態を確認した。
結果を表4に示した。

表 4

項目	顔料	印字試験評価結果
実施例1	シアニン	◎
実施例2		○
比較例1		×
実施例3	カーボンブラック	◎
比較例2		×
比較例3		×
比較例4		△
比較例5		△
実施例4	マゼンタ	◎
比較例6		×
比較例7		△
実施例5	イエロー	◎
比較例8		×

印字試験の評価基準を以下に示す。

(印字試験評価結果)

○：全ての印字サンプルで均一なベタ印字が可能、細線部でも吐出不良、印字位置ズレ無し。

5 ○：全ての印字サンプルで均一なベタ印字が可能、細線部では吐出不良は無いが、印字位置ズレが僅かに見られる。

△：初期印字では問題無いが、印字途中（数枚目以降）より吐出不良発生しベタ印字の濃度ムラ、細線部の印字抜けが見られる。

×：初期より吐出不良による濃度ムラがベタ印字で見られる。細線部でも初期より吐出不良による印字抜けがあり連続印字で悪化。

10 この表4の結果より、本発明の実施例において実施例1、実施例3、実施例4、実施例5では初期印字、繰り返し印字において全く問題無い画像が得られている。また、実施例2では少なくとも初期印字では全て問題無い画像が得られており、繰り返し印字においてもやや位置ズレはあるものの、実用上問題無い。これに対し比較例1、比較例2、比較例3、比較例6、比較例8では初期印字から
15 インクの吐出が不安定であり、インクの吐出安定性で大きな差が発生している。また比較例4、比較例5、比較例7では、初期印字では問題無いものの、数枚目以降の繰り返し印字でインクの吐出が不安定となり、画像品質が劣る結果であり、インクの連続吐出安定性で大きな差が認められることから、実施例に示す製造方法によって製造されたインクが格段に優れた吐出安定性を有することが判
20 断。

産業上の利用可能性

以上説明したように本発明においては、塩基性化合物などの作用により、粗大粒子を各段に減少し、粗大粒子を分離する特別な工程を経ることなく、高レベル
25 な分散安定性を有する水性顔料分散液を得ることができる。特に、インクジェット用インクに適用した場合、従来の方法で製造されたインクジェット記録用水性インクに対し、各段に信頼性の高いインクジェット記録用水性インクを製造することができる。

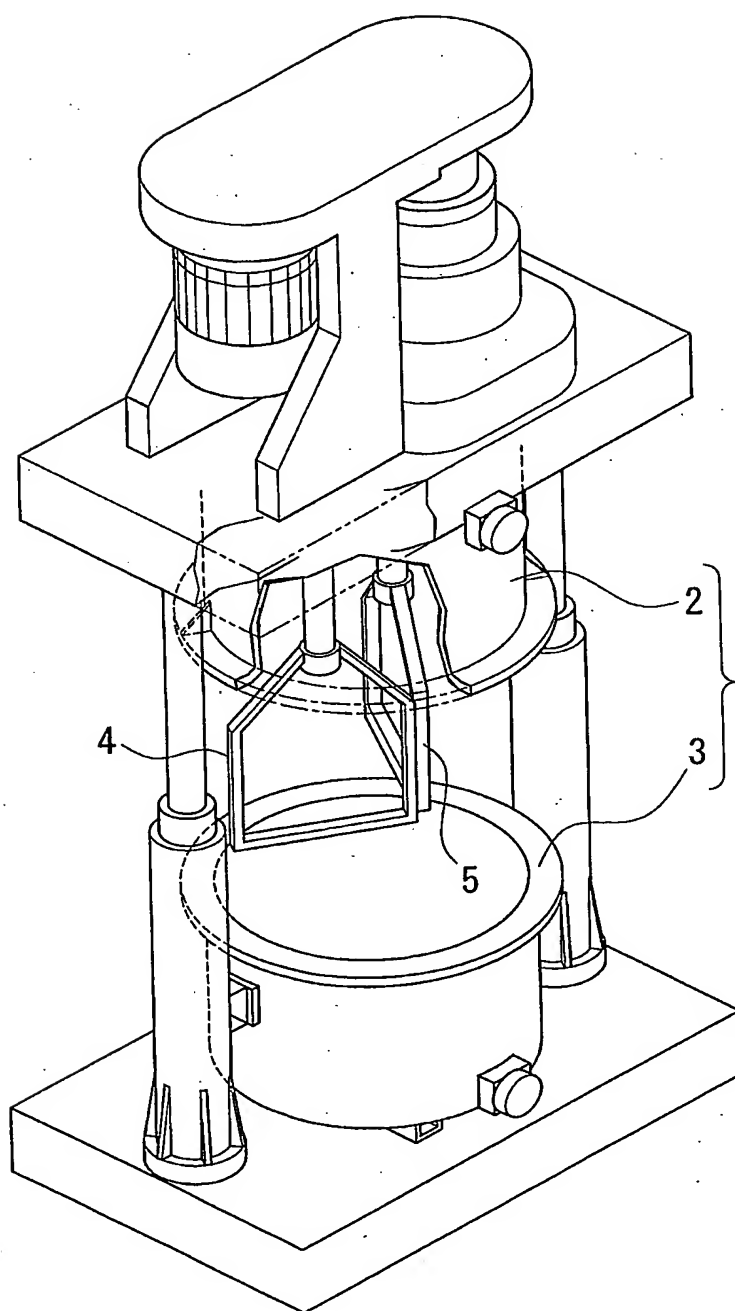
請 求 の 範 囲

1. (1) 50～90質量%のスチレン系モノマー単位と、アクリル酸モノマー単位及びメタクリル酸モノマー単位から選ばれる少なくとも1種の単位と、5
5 0～300の酸価を有するスチレンアクリル系樹脂、(2) 顔料、(3) 塩基性化合物、及び(4) 湿潤剤を混練して固形の着色混練物を製造する第1工程と、前記固形の着色混練物を水または水と湿潤剤からなる水性媒体中に分散させる第2工程を有することを特徴とするインクジェット記録用水性顔料分散液の製造方法。
- 10 2. 前記(1) スチレンアクリル系樹脂が5000～40000の質量平均分子量を有し、前記(2) 顔料がアゾ系黄色顔料、キナクリドン系赤色顔料、フタロシアニン系藍色顔料、及びカーボンプラック系黒色顔料から成る群から選ばれる少なくとも一種の顔料である請求項1に記載のインクジェット記録用水性顔料分散液の製造方法。
- 15 3. 前記第1工程における(1) スチレンアクリル系樹脂、(2) 顔料、及び(4) 湿潤剤の質量割合が、(1) 10～100部、(2) 100部、及び(4) 20～100部である請求項2に記載のインクジェット記録用水性顔料分散液の製造方法。
- 20 4. プラネタリー型混練装置を用いて前記第1工程における混練を行う請求項1～3のいずれか一つに記載のインクジェット記録用水性顔料分散液の製造方法。
- 25 5. 前記第1工程の混練温度が前記(1) スチレンアクリル系樹脂のガラス転移温度以下である請求項4に記載のインクジェット記録用水性顔料分散液の製造方法。

6. 前記(3)塩基性化合物がアルカリ金属水酸化物であり、前記(4)湿潤剤が170℃以上の沸点を有する多価アルコールである請求項1～3のいずれか一つに記載のインクジェット記録用水性顔料分散液の製造方法。
- 5 7. 前記(3)塩基性化合物の配合量が、前記(1)スチレンアクリル系樹脂の全カルボキシル基を中和する量の0.8～1.2倍に相当する量である請求項1～3のいずれか一つに記載のインクジェット記録用水性顔料分散液の製造方法。
- 10 8. 請求項1～3のいずれか一つに記載の製造方法によって製造される水性顔料分散液を主成分として含むインクジェット記録用水性インク。
9. サーマルジェット方式のインクジェット記録に用いられる請求項8に記載のインクジェット記録用水性インク。

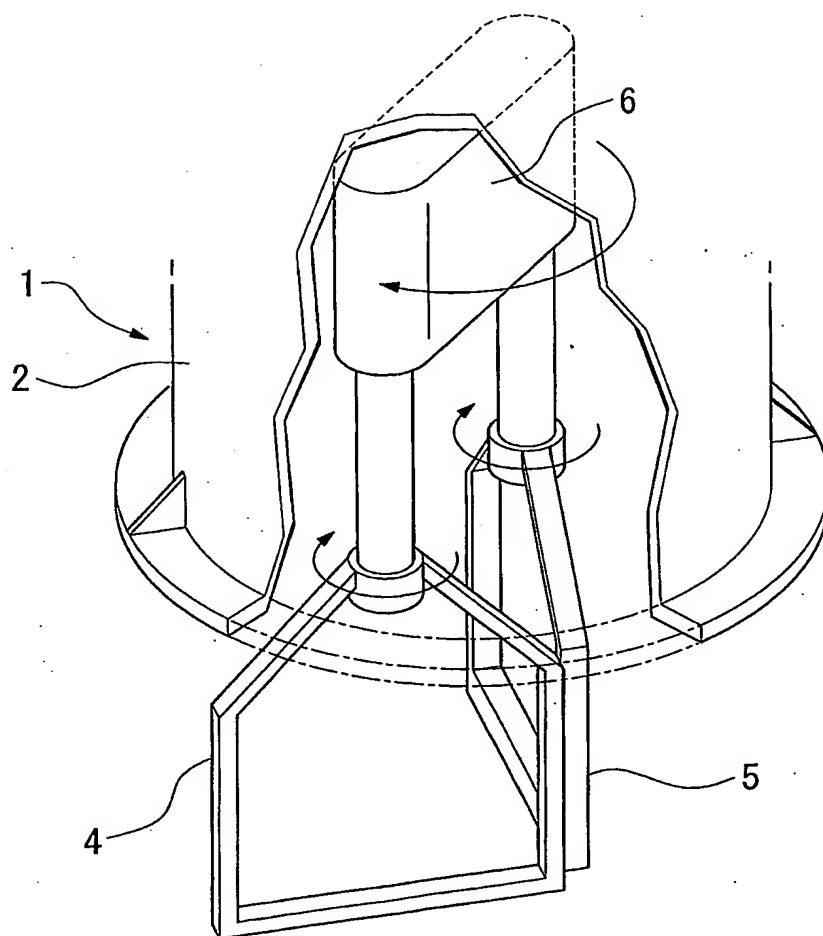
1/3

図 1



2/3

図 2



3/3

図 3

